

KURZVERÖFFENTLICHUNG

Phosphorylierte Cellulose als flammhemmende Beschichtungsmatrix insbesondere für Textilien aus Fasermischungen

Autoren: Frank Gähr
Thomas Lehr

Forschungsstelle: DITF - Institut für Textilchemie und Chemiefasern
Erschienen: 15.02.2020
Bearbeitungszeitraum: 01.03.2017 – 31.08.2019

Zusammenfassung

Im Vorhaben wurde ein neues Beschichtungssystem auf Basis von phosphorylierter Cellulose entwickelt, welches sich prinzipiell zur formaldehyd-, halogen- und antimonfreien FlammSchutzausrüstung von Textilien eignet. Die durch Phosphorylierung von Zellstoff hergestellten Cellulosephosphite lösen sich bis zu einer relativ hohen Konzentration in Wasser. Aufgrund ihres strukturviskosen Fließverhaltens eignen sich diese Lösungen sehr gut zur Herstellung von wasserbasierten Beschichtungspasten. Die üblichen Konzentrationen von Cellulosephosphit in der Pastenformulierung liegen zwischen 10-20 Gew,-%.

Die ausgebildeten Beschichtungen bilden bei Flammeneinwirkung auf den Textilsubstraten eine Schicht aus unbrennbarem Kohlenstoff aus. Dies hat zur Folge, dass der Limiting Oxygen Index (LOI) des Substrats im Allgemeinen deutlich erhöht wird und die Chancen für cellulosephosphitbeschichtete Textilien für das Bestehen des Vertikalbrenntests und insbesondere des Horizontalbrenntests stark verbessert sind. Dies trifft in besonderem Maße auf Textilien aus Fasermischungen zu.

Somit eröffnet sich mit den entwickelten Cellulosephosphit-Polymeren eine völlig neue, REACH-konforme Basis zur Formulierung neuer FR-Beschichtungssysteme. Hierdurch eröffnen sich eine Vielzahl textiler Märkte, die für heimische KMU besondere Relevanz haben wie z.B. Technische Textilien, Schutztextilien, Transporttextilien, Heimtextilien.

Ergebnisse

Der Wunsch nach flammhemmend ausgerüsteten Textilien ist in vielen wichtigen Zweigen der Textilindustrie groß. Im Bekleidungssektor ist die FR-Ausrüstung von Arbeitsbekleidung, persönlicher Schutzbekleidung, Uniformstoffen, Piloten- und Rennfahreranzügen essentieller Bestandteil. In angelsächsischen Ländern ist sie häufig auch für Kindernachtbekleidung vorgeschrieben. Vor allem bei Textilien, die im öffentlichen Bereich genutzt werden wie Textilien in Verkehrsmitteln (Kraftfahrzeuge, Bahnen, Flugzeuge), Sonnenschutztextilien sowie bei technischen Textilien hat die Bedeutung FR-ausgerüsteter Faserstoffe in den vergangenen Jahren stark zugenommen. Aber auch bei Heimtextilien (z.B. Möbelbezugsstoffe, Vorhänge) geht der Trend hin zu flammhemmend ausgerüsteten Stoffen.

Hinsichtlich der Verwendung von Flammschutzchemikalien gibt es von legislativer Seite aus immer stärkere Einschränkungen. Viele der bislang eingesetzten hochwirksamen FR-Stoffe sind aus toxischen, gesundheits- und umweltbedenklichen Gründen mittlerweile verboten oder ihr Einsatz wird streng überwacht. Die Sevilla-Kommission (REACH) ist aktuell dabei, sämtliche Gefahrstoffe zu verbieten, ohne Rücksicht darauf, ob es Alternativen gibt oder nicht.

Da Polymere nicht unter REACH fallen, war es die Idee des Vorhabens, Entwicklungen für ein neues polymerbasiertes Flammschutzsystem voranzutreiben. Kernpunkt hierbei war die Synthese eines flammhemmenden Derivats aus dem nachwachsenden Rohstoff Cellulose über eine Phosphorylierungsreaktion. Im Vorhaben wurden diesbezüglich grundlegende Arbeiten zur Gestaltung und Durchführung einer entsprechenden Synthesereaktion aus den sehr preisgünstigen Chemikalien phosphorige Säure und Harnstoff durchgeführt. Unter optimierten Bedingungen wurde auf diese Weise Cellulosephosphit mit relativ hohen Phosphorgehalten hergestellt. Die Reaktion ist äußerst einfach und kann ohne großen apparatetechnischen Aufwand realisiert werden. Ein noch zu bewältigendes Problem liegt in der hohen Menge an freigesetztem Ammoniak, der hauptsächlich aus der bei Temperaturen oberhalb 140°C stattfindenden Zersetzung des Harnstoffs entsteht.

Die hergestellten Cellulosephosphite lösen sich relativ rasch im schwach alkalischen wässrigen Medium. Auf diese Weise ließen sich Pasten herstellen, die auch in höherer Konzentration noch ein moderates strukturviskoses Verhalten aufweisen und über einen

längeren Zeitraum stabil sind. Rheologische Untersuchungen wurden an Paten mit 11,5, 14 und 20% Cellulosephosphit-Gehalt ebenso wie daran anknüpfende Rakelbeschichtungen durchgeführt. Die erhaltenen Beschichtungen sind bei Betrachtung im REM sehr homogen.

Den Cellulosephosphit-Lösungen lassen sich weitere Beschichtungspolymere zumischen wie z.B. Polyurethan, um die Fließeigenschaften noch weiter auf bestimmte Zwecke hin zu adaptieren. Darüber hinaus ist es möglich, den Pasten weitere funktionale Additive (z.B. mikroverkapselte Wirkstoffe) bis zu einem gewissen Grad zuzugeben, ohne dass sich an ihrer Strukturviskosität grundlegend etwas ändert. Ein Zusatz von Crosslinkern ist dann notwendig, wenn eine bestimmte Wässerungs- bzw. Waschbeständigkeit gefordert ist. Diesbezüglich wurde im Vorhaben der Crosslinker NHDT mit gutem Erfolg eingesetzt.

Es zeigt sich, dass die beschichteten Materialien (bei den angegebenen LOI-Werten) zwar langsam carbonisieren, dass aber ein Abtropfen von Schmelzperlen (wie im Falle des nicht-ausgerüsteten Gewebes beobachtet wurde) nicht stattfindet. Dies ist ein großer Vorteil des neuen Systems. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) deutet gleichfalls darauf hin, dass durch die aufgebraute Schicht aus Cellulosephosphit eine gravierende Veränderung des Pyrolyseverhaltens des PES/BW-Gewebes eintritt. In der folgenden Abbildung 1 sind für ein PES/BW-Ausgangsgewebe sowie für ein mit 20%-iger Cellulosephosphitlösung beschichtete Gewebe die temperaturabhängige Gewichtsabnahme infolge des Austretens von Pyrolysegasen dargestellt. Die rote Kurve des Ausgangsgewebes zeigt, dass ein erster deutlicher Gewichtsverlust erst ab 300°C eintritt, wie er für cellulosehaltige Textilien üblich ist. Ab diesem Zeitpunkt treten hochreaktive, zumeist radikalische Spezies im Pyrolysegas auf, die aufgrund ihrer stark exothermen Weiterreaktion mit vorhandenem organischem Material die Entzündung des Substrats fördern. Im Gegensatz dazu tritt eine erste Gewichtsminde rung beim beschichteten Gewebe bereits bei etwa 30-40°C tieferer Temperatur ein. Dies hat die Folge, dass bei diesen tieferen Temperaturen wesentlich weniger reaktive Spezies gebildet werden, stark exotherme Reaktionen daher in den Hintergrund treten und ein Verbrennen der Probe zurückgedrängt wird. Gleichzeitig erhöht sich durch diesen Eingriff in den Brennzyklus – v.a. in die Reaktionen, die in der Gasphase ablaufen- der Verkohlungs rückstand beim beschichteten Material. Grund hierfür sind die beim Anzünden der Probe entstehenden phosphorsauren Produkte, die die Dehydratisierung des Baumwollanteils stark beschleunigen, so dass rasch ein unbrennbarer Rückstand aus

Kohlenstoff verbleibt, der im Übrigen mit ca. 35% sehr hoch liegt, was positiv ist. Dies zeigen im Übrigen auch die Prüflinge in Abbildung 2, bei denen ein Gerüst aus Kohlenstoff verbleibt und demnach LOI-Werte aufweisen, die oberhalb 24 und 28 liegen und somit als flammhemmend bzw. selbstverlöschend eingestuft werden.

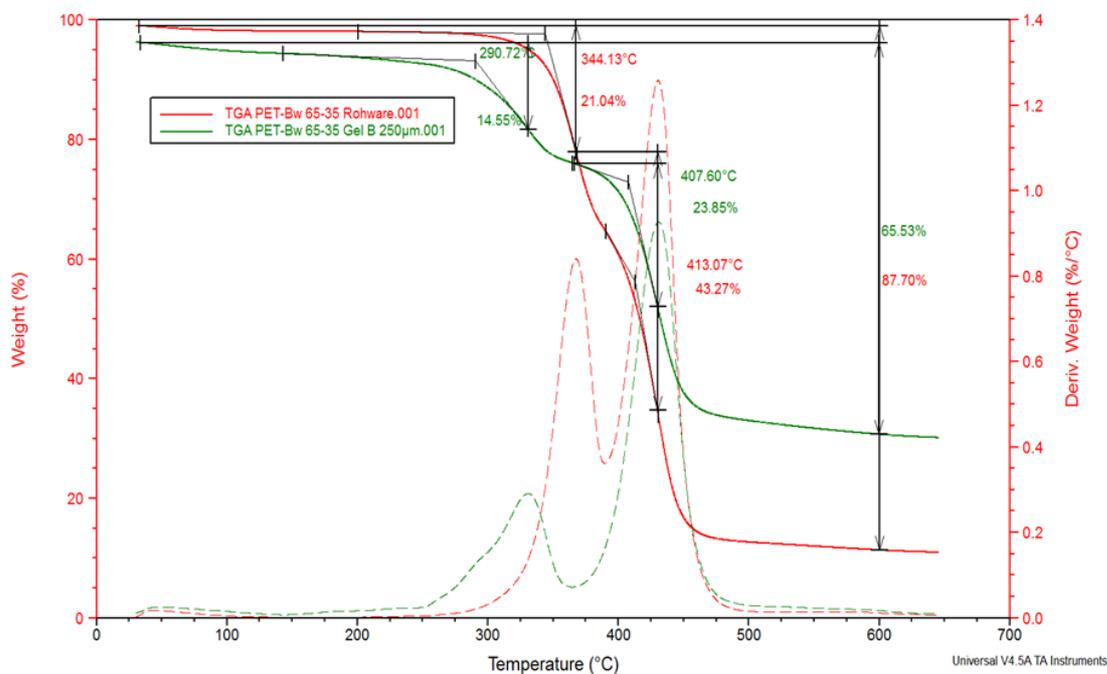


Abb. 1: Thermogravimetrische Analyse eines PES/BW-Gewebes;
rot: Ausgangsmaterial, grün: beschichtet mit 20%-iger Cellulosephosphit-Lösung

Nachfolgende Abbildung 2 zeigt ein PES/BW-Gewebe (65:35), auf welches mit einer Rakel eine Cellulosephosphonat-Lösung aufgestrichen wurde und zwar nach der LOI-Brennprüfung. Von links nach rechts:

- Nicht-ausgerüstetes PES/BW-Gewebe: LOI 18,5
- PES/BW vorderseitig beschichtet mit 20%-igem Cellulosephosphit-Gel, 150 µm Rakelspalt: LOI 24,2

- c) PES/BW vorderseitig beschichtet mit 20%-igem Cellulosephosphit-Gel, 250 µm Rakelspalt: LOI 28,2
- d) PES/BW Rückseite beschichtet mit 20%-igem Cellulosephosphit-Gel, 250 µm Rakelspalt: LOI 32,5

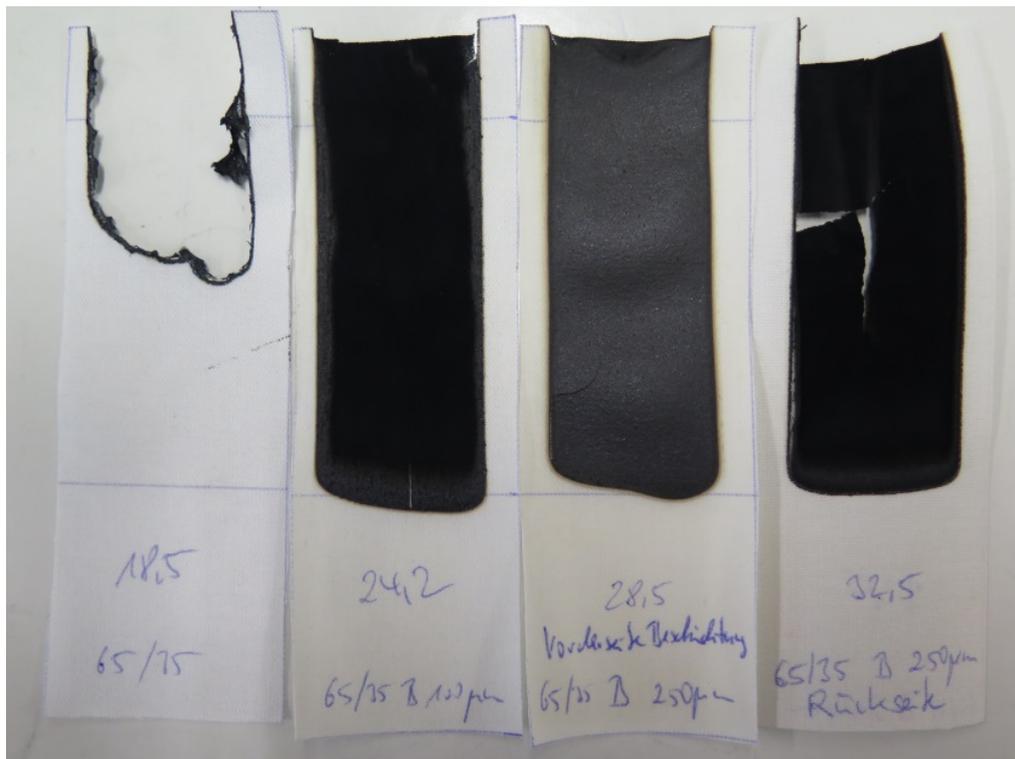


Abb. 2: LOI-Brennprüfung von PES/BW-Gewebe im Ausgangszustand und mit Cellulosephosphit-Beschichtung (Erläuterungen s.o.)

Die für die Beschichtungen gemessenen Werte für die Wasserdampfdurchlässigkeit befinden sich auf einem hohen Niveau; die Komforteigenschaften für den Bereich Schutzbekleidung sind vielversprechend. Weitere textile und mechanische Eigenschaften sind entsprechend der gewünschten Anwendung abzuwägen und gegebenenfalls anzupassen.

Danksagung

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 19399 N/1 der Forschungsvereinigung
Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 14-16,
10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des
Programms zur Förderung der industriellen
Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom
Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages
gefördert.

Der Abschlussbericht des Forschungsvorhabens 19399 N/1 ist an den Deutschen Instituten
für Textil- und Faserforschung Denkendorf (DITF) erhältlich.

Ansprechpartner

Dr. Frank Gähr

frank.gaehr@ditf.de